

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-285121

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C09J133/00

C09J 7/02

(21)Application number : 2001-090801

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : MIKUNI TAKAMITSU
SAKATANI MITSUO
MAEDA KOICHIRO

(54) PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND SHEET PRODUCED USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-conductive, pressure-sensitive adhesive composition having excellent electrical insulation, flame retardance, adhesive force, and flexibility and keeping the high adhesive force.

SOLUTION: The pressure-sensitive adhesive composition contains a (meth)acrylate polymer composed of a toluene insoluble component and a toluene soluble component and a metal hydroxide. The ratio of the toluene insoluble component to the (meth)acrylate polymer is 5-90 wt.%, the weight-average molecular weight of the toluene soluble component of the (meth)acrylate polymer is 30,000-250,000, the metal hydroxide is hydroxide of a group 2 or group 13 metal of the periodic table and the amount of the metal hydroxide is 80-160 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the (meth)acrylate polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-285121
(P2002-285121A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 J 133/00		C 0 9 J 133/00	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-90801(P2001-90801)

(22)出願日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(71)出願人 000229117
日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(72)発明者 三国 隆光
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
ゼオン化成株式会社川崎研究所内
(72)発明者 酒谷 光郎
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
ゼオン化成株式会社川崎研究所内
(74)代理人 100097180
弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感圧接着性組成物およびそれを用いたシート

(57)【要約】

【課題】 優れた電気絶縁性、難燃性および接着力を有し、柔軟性がある接着持続性の良い熱伝導性の感圧接着性組成物を提供すること。

【解決手段】 トルエン不溶分とトルエン可溶分とからなる(メタ)アクリレート系ポリマーと、金属水酸化物とを有する感圧接着性組成物であって、前記(メタ)アクリレート系ポリマーに対するトルエン不溶分の割合が5～90重量%であり、前記(メタ)アクリレート系ポリマーのトルエン可溶分の重量平均分子量が30,000～250,000であり、前記金属水酸化物が周期表第2族または第13族の金属の水酸化物であり、前記(メタ)アクリレート系ポリマー100重量部に対する前記金属水酸化物の配合割合が80～160重量部である感圧接着性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トルエン不溶分とトルエン可溶分とからなる(メタ)アクリレート系ポリマーと、金属水酸化物とを有する感圧接着性組成物であって、

前記(メタ)アクリレート系ポリマーに対するトルエン不溶分の割合が5～90重量%であり、

前記(メタ)アクリレート系ポリマーのトルエン可溶分の重量平均分子量が30,000～250,000であり、

前記金属水酸化物が周期表第2族または第13族の金属の水酸化物であり、

前記(メタ)アクリレート系ポリマー100重量部に対する前記金属水酸化物の配合割合が80～160重量部である感圧接着性組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の感圧接着性組成物が、基材の上に塗布されている感圧接着シート。

【請求項3】 請求項1に記載の感圧接着性組成物が、基材の上に塗布されている発熱性電子製品用放熱シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱伝導性の感圧接着性組成物および感圧接着シートに関する。詳しくは、優れた接着性、電気絶縁性、熱伝導性、難燃性および柔軟性を併せ持つ熱伝導性の感圧接着性組成物および感圧接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】電気・電子部品の中には動作時に発熱を伴うものがあり、熱を迅速に除去しないとその性能や寿命の低下を来すことになる。そのためCPU、発光素子等では、発熱による性能低下を防止するために、放熱ヒートシンクを取り付けている。熱発生部品へのヒートシンクの取り付けには、熱伝導効率の高い接着剤や接着シートが用いられる。かかる目的の接着剤や接着シートは、接着性、熱伝導性、電気絶縁性および難燃性を有していることが必要で、接着操作が容易であることも重要である。米国特許第4722960号には、熱を生成する電気・電子部品をヒートシンクに取り付けるための熱伝導接着剤が開示されている。しかし、該接着剤を用いる方法は、部品とヒートシンクを固定した状態で接着剤を硬化させる必要があるため、作業性が悪いという欠点がある。特開平6-88061号公報には、極性基含有アクリル系ポリマーとアルミニウムまたはチタンの酸化物もしくは窒化物を含有する感圧接着剤が提案されている。しかし、該接着剤は難燃性でない欠点を有している。特開平11-269438号公報は、接着性を強めるために粘着性付与樹脂を含む感圧接着テープを教示しているが、高温で粘着力が低下する問題を有している。また、特開2000-281997号公報では難燃剤を配合した感圧接着剤が提案されているが、難燃剤添加に

伴う無機イオンのマイグレーションによる汚染や、長期間経過すると接着持続性が低下する問題がある。

【0003】一方、従来知られている熱伝導性の接着剤や接着シートは、いずれも厚さが200μm以下の薄い状態で使用されている。それは、発熱体とヒートシンクの距離が短いと効率よく熱が伝達されるためである。近年、接着工程の作業を簡素化するために、従来のように発熱体表面を平坦に仕上げてからヒートシンクに接着するのではなく、数100μmの凹凸のある発熱体表面や歪みのある発熱体表面のままヒートシンクに接着することや、歪みの大きい面に平坦化までに至らない程度の地ならし加工を施してヒートシンクに接着することが必要になってきた。そのため、厚膜でも十分な熱伝導性と接着持続性を有する接着剤や接着シートが求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた熱伝導性、電気絶縁性、接着力および難燃性を発揮するとともに、柔軟性を有して接着持続性のある感圧接着性組成物および感圧接着シートを提供することを目的とするものである。本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、架橋構造と低い分子量とを併せ持つ(メタ)アクリル系ポリマーと水酸化アルミニウムを含有する組成物が上記目的を達成することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(1)トルエン不溶分とトルエン可溶分とからなる(メタ)アクリレート系ポリマーと、金属水酸化物とを有する感圧接着性組成物であって、前記(メタ)アクリレート系ポリマーに対するトルエン不溶分の割合が5～90重量%であり、前記(メタ)アクリレート系ポリマーのトルエン可溶分の重量平均分子量が30,000～250,000であり、前記金属水酸化物が周期表第2族または第13族の金属の水酸化物であり、前記(メタ)アクリレート系ポリマー100重量部に対する前記金属水酸化物の配合割合が80～160重量部である感圧接着性組成物、(2)上記(1)に記載の感圧接着性組成物が、基材の上に塗布されている感圧接着シート、および、(3)上記(1)に記載の感圧接着性組成物が、基材の上に塗布されている発熱性電子製品用放熱シート、を提供するものである。また、本発明は、好ましい態様として、上記(1)～(3)記載の感圧接着性組成物、感圧接着シートまたは発熱性電子製品用放熱シートにおいて、(4)上記金属水酸化物の平均粒径が0.5～250μmであるもの、および、(5)上記感圧接着性組成物のデュロ硬度が10～55のもの、を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の態様】本発明で使用する(メタ)アクリ

レート（アクリレートまたはメタクリレートの意味。）系ポリマーは、炭素数が、通常、2～12、好ましくは4～8のアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート単位がポリマーの全構造単位の、通常、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上占めるポリマーであり、トルエン不溶分とトルエン可溶分とを有するポリマーである。上記トルエン不溶分は、該（メタ）アクリレート系ポリマー0.2gを20mlのトルエン中で、温度60℃にて72時間浸漬させた液を、目開き177μm（80メッシュ）の篩を通過させ、篩に残った不通過成分を温度25℃にて24時間真空乾燥した後の重量の溶解前のポリマー重量に対する百分率で表わしたものである。本発明においてトルエン不溶分は5～90重量%、好ましくは10～60重量%、より好ましくは13～40重量%である。トルエン不溶分が少なすぎると高温での接着力が低下するおそれがあり、逆に多すぎると常温での接着力が低下する可能性がある。上記トルエン可溶分の重量平均分子量（以下、「Mw」と記すことがある。）は、テトラヒドロフランを溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における標準ポリスチレン換算で表示して、30,000～250,000、好ましくは50,000～250,000、より好ましくは80,000～200,000である。Mwが小さすぎると高温での接着力が低下するおそれがあり、逆に、Mwが大きすぎると常温での接着力が低下する可能性がある。本発明において、トルエン不溶分とトルエン可溶分の割合の異なる2種以上の（メタ）アクリレート系ポリマーを併せ、（メタ）アクリレート系ポリマー全体として上記の組成、トルエン不溶分含有量およびトルエン可溶分Mwを現出することも可能である。

【0007】上記（メタ）アクリレート系ポリマーを製造するための好ましいモノマーは、アルキル基の炭素数が、通常、4～18、好ましくは4～12、より好ましくは4～8のアルキル（メタ）アクリレートで、具体的には、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、n-ドデシル（メタ）アクリレート等のアルキル基中に環構造を有しないアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の環構造を含有するアルキル（メタ）アクリレートを20重量%以上含有するポリマーを用いた接着性組成物は、デュロ硬度が55より大きく、硬度が高すぎる接着層を与えるので好ましくない。

【0008】上記（メタ）アクリレート系ポリマーは、上記の（メタ）アクリレートの他に、それらと共重合可能なモノマーとの共重合体であってもよい。共重合可能なモノマーとしては、アクリル酸およびその無水物、メ

タクリル酸およびその無水物、イタコン酸およびその無水物、マレイン酸およびその無水物などのようなカルボン酸およびその無水物；炭素数1～8のアルキル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等の極性基含有モノマー等が挙げられる。これら共重合可能なモノマーの使用量は、全モノマー量に対して、通常、30重量%以下、好ましくは25重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。

【0009】また、（メタ）アクリレート系ポリマーにトルエン不溶分を重合反応によって持たせるために、架橋性モノマーと共重合させてもよい。架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；エチレンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル類；ブタジエン、イソプレンなどのジエン類などが挙げられる。架橋性モノマーの使用量は、全モノマー使用量に対する割合が好ましくは0.3～10重量%、より好ましくは0.5～6重量%になるようにするとよい。

【0010】また、該（メタ）アクリレート系ポリマーのトルエン可溶分の重量平均分子量を上記範囲に制御するためには、後述のラジカル開始剤の濃度で調整する方法、分子量調整剤を添加する方法などがある。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノールなどのメルカプタン類；四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。ラジカル開始剤または分子量調整剤の濃度とMwの関係は、モノマー組成、開始剤種または分子量調整剤種、重合温度などが関係するので、予備実験により把握しておくことが好ましい。

【0011】本発明で使用する（メタ）アクリレート系ポリマーの重合方法としては、乳化重合、分散重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等の公知の重合方法が採用できる。また、塊状重合によりMwが30,000～250,000の流動性のポリマーを生成させ、その上にモノマー、架橋性モノマーおよび重合開始剤を添加して2段階目の重合を行うことにより、流動性のあるポリマーを内蔵した架橋ポリマーを得る方法も可能である。この方法は2段目のモノマーと共に金属水酸化物も仕込むことにより、均一な本発明の感圧接着性組成物を製造できるので好ましい。重合開始方法は、ラジカル開始剤を用いて加熱して開始する方法、光重合開始剤を用いる低強度紫外線を照射して開始する方法、電子線照射による

方法等を任意に選択することができる。重合反応温度は限定されないが、通常、30～180℃である。

【0012】ラジカル開始剤としては、公知のものが使用できる。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；過酸化水素；ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシビバレート、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過氧化物などがあり、これらは単独もしくは混合して、またはさらに酸性亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸などのような還元剤と併用したレドックス系として使用できる。また、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)などのアゾ化合物；2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのアミジン化合物などを使用することもできる。

【0013】光重合開始剤の例としては、アシロインエーテル(例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインエチルエーテルおよびアニソインイソプロピルエーテル)、置換アシロインエーテル(例えば、 α -ヒドロキシメチルベンゾインエチルエーテル)、マイケルケトン(4, 4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン)、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(例えば、サルトマー社製のKB-1またはチバガイギー社製の「イルガキュア(Irgacure)」651)などが含まれる。上記ラジカル開始剤および光重合開始剤の配合量は、モノマー総量100重量部あたり0.01～5重量部である。

【0014】(メタ)アクリレート系ポリマーの乳化重合、懸濁重合に用いられる乳化剤や分散剤は、通常の乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法などに用いられるものでよく、具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアールスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸塩；ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウムなどのアルコキシサルフェート塩；ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；アルキルエーテルリン酸エステルおよびそのナ

リウム塩；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などの非イオン性乳化剤；ゼラチン、無水マレイン酸-スチレン共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、重合度700以上かつケン化度75%以上のポリビニルアルコールなどの水溶性高分子などが例示され、これらは単独でも2種類以上を併用して用いても良い。乳化剤、分散剤の添加量は、モノマー総量100重量部に対して、通常、0.01～10重量部程度である。

【0015】(メタ)アクリレート系ポリマーにトルエン不溶分を保有させる方法として、上記の重合反応時に架橋性モノマーを用いる方法の代わりに、重合反応終了後のポリマーにイオン架橋を施す方法を採用してもよい。イオン架橋法は、重合反応により、または重合後の処理により、ポリマーにカルボキシル基などの酸基を導入させておき、例えば、ポリマーの水性分散液に1～3価のカチオン供給体などのイオン架橋剤を添加する方法である。イオン架橋剤としては、カリウム、ナトリウム、リチウム、アンモニウムイオンなどの1価イオン；スズ、銅、クロム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、ストロンチウムイオンなどの2価イオン；アルミニウムイオンなどの3価イオンなどを生成するイオン化合物が挙げられ、好ましくは、2価イオンまたは3価イオンを生成するイオン化合物である。

【0016】(メタ)アクリレート系ポリマーの重合を乳化重合、分散重合、懸濁重合などの水性分散液での重合反応によった場合は、重合後、スチーム凝固、アルコール凝固、塩析などによりクラムとし、濾過の後、バンドドライアー、ロータリーキルン、エキスパンジョンドライアーなどで乾燥して(メタ)アクリレート系ポリマーを得ることができる。また、(メタ)アクリレート系ポリマーをトルエン不溶のポリマー1とトルエン可溶のポリマー2の2種類重合する場合のポリマー1などのように、粘着性がないポリマーであれば噴霧乾燥、流動乾燥、フラッシュ乾燥などの乾燥機を使用することもできる。溶液重合によった場合も、スチーム凝固、メタノール凝固などによりクラムとすることができる。

【0017】本発明で使用する(メタ)アクリレート系ポリマーには、重合時の架橋性モノマーの使用によって生成した、または、重合後のイオン架橋剤の添加により形成されたトルエン不溶分と、分子量の小さなトルエン可溶分とがバランス良く包含されている。トルエン不溶分は、接着性組成物が対象物を固定するための構造強度を発揮する作用を持ち、トルエン可溶分は接着力を発揮する作用をつかさどっている。該(メタ)アクリレート系ポリマーは、流動性のあるトルエン可溶分をトルエン不溶分の網目構造の中に吸蔵しているので、形状流動性と構造強度の双方を有し、全体として柔軟性と強靱性と

を有する。この(メタ)アクリレート系ポリマーが感圧接着性組成物に用いられると、該組成物は接着対象物の接着面の形状に柔軟に追従して形状を変えて密着することができ、しかも一旦形状が定まるとその状態で構造強度を発現するので、長時間経過しても、また、高温下に置かれても大きな接着力を維持することができる。

【0018】本発明の感圧接着性組成物(以下「接着剤」と記すことがある。)は、上記(メタ)アクリレート系ポリマーに、周期表第2族または第13族の金属の水酸化物を配合して調製される。周期表第2族の金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが、また、第13族の金属としてはアルミニウム、ガリウム、インジウムなどが挙げられ、なかでもアルミニウムが好ましい。かかる金属の水酸化物の遠心沈降濁度法による平均粒径は、通常、0.5~250 μ m、好ましくは1~100 μ m、より好ましくは10~70 μ mである。該金属水酸化物が小さすぎると熱伝導性が低下するおそれがあり、逆に大きすぎると難燃性が低下する可能性がある。また、粒子形状は、球状、針状またはフレーク状、あるいは不定形であってもよい。また、該金属水酸化物の分散性を向上するため、それらの粒子表面をカップリング剤処理、ステアリン酸処理等を適宜行っても良い。

【0019】該金属水酸化物は、接着剤に難燃性および熱電導性を付与する作用を有する。該金属水酸化物の配合量は、(メタ)アクリレート系ポリマー100重量部あたり80~160重量部、好ましくは90~140重量部、より好ましくは100~120重量部である。該金属水酸化物が少なすぎると感圧接着性組成物の難燃性および熱伝導性が低下するおそれがあり、逆に多すぎると接着力が低下する可能性がある。

【0020】本発明の感圧接着性組成物には、その凝集力を向上する目的で、必要に応じてエポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アジリジン系架橋剤またはキレート系架橋剤などの架橋剤を配合することもできる。また、本発明の感圧接着性組成物には、柔軟性や粘着性を向上する目的で、必要に応じて改質用ポリマーを配合することも可能である。かかる改質用ポリマーとしては、ジシクロペンタジエン樹脂、水添ジシクロペンタジエン樹脂、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体およびそれらの変性体等があげられる。これらの改質ポリマーの添加量は、(メタ)アクリレート系ポリマー100重量部あたり100重量部未満である。100重量部以上添加すると、100℃以上の高温下で接着力が低下するおそれがある。

【0021】本発明の感圧接着性組成物を調製するための、(メタ)アクリレート系ポリマーと金属水酸化物との混合方法は特に限定されない。ロール、ヘンシェル、

ニーダー等を用いて乾燥した(メタ)アクリレート系ポリマーと金属水酸化物を混合する乾式混合法でも、攪拌機を有する容器中で有機溶媒の存在下で混合する湿式混合法でもよい。感圧接着性組成物の調製時に上記の、必要に応じて配合される架橋剤、改質用ポリマーなどは、このとき添加する。

【0022】本発明の感圧接着シートは、上記の感圧接着性組成物が基材の上に塗布されているものである。該感圧接着シートの製造方法としては、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート等の合成樹脂フィルムやアルミニウム箔等からなる基材を剥離剤処理しておき、その上に上記の感圧接着性組成物をロールコーター、ドクターブレードなどで塗布し、該感圧接着性組成物が溶媒を含有している場合は溶媒を除去し、必要に応じて加熱または光等のエネルギー線を照射して架橋させて製造する。ポリマーが実質的に溶媒を含有しない場合は、押出機により感圧接着性組成物をシートとし、これを剥離剤処理を施した基材と合わせて巻き取る方法も可能である。

【0023】感圧接着シートの接着剤層の厚さは、通常、0.5~5mm、好ましくは1~3mmである。接着剤層が薄すぎると発熱体表面に起伏がある場合に形状に追従させることが出来ないおそれがあり、また、厚すぎると熱伝導効率が低下し十分な放熱ができない可能性がある。本発明の感圧接着シートは、接着剤層の硬度がデュロ硬度で10~55であることが好ましく、15~45であることがより好ましく、20~40であることが特に好ましい。接着剤層のデュロ硬度が10未満であると、ヒートシンクと発熱体とを取り付ける際に、接着剤層が容易に大きく変形し、それに伴って発熱体が大きく変形する可能性があるため好ましくない。またデュロ硬度が5より大きいと、接着剤の柔軟性が欠け、接着剤を接着対象物の形状に追従できなくてヒートシンクと電子部品の接触が不十分となる可能性がある。

【0024】本発明の感圧接着性組成物は、ハイブリッドパッケージ、マルチチップモジュール、セラミック集積回路パッケージ、プラスチック集積回路パッケージ、金属集積回路パッケージ等の発熱性電気・電子部品のヒートシンクへの貼り付けの際に、両者間に介在させ、圧力を加えることにより両者を容易に固定させることが可能である。上記の用途において、さらに容易な操作で固定させる方法として、本発明の感圧接着シートの接着剤層を一方に、例えばヒートシンクに当接させておき、上記シートの基材を剥離した面に他の一方、例えばハイブリッドパッケージを当接して押し付けて接着させる方法が可能である。したがって該シートは発熱性電子製品用放熱シートとして好適である。本発明の感圧接着性組成物および感圧接着シートを用いることにより、発熱体とヒートシンクとを容易に固定できる。これらの接着剤層は電気絶縁性および熱伝導性に優れる上に、柔軟性があ

って接着面の形状追従性が良いので接着後長期間経ても、また、高温下に置かれても大きな接着力が発現される。

【0025】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、「部」および「%」は特記ない限り重量基準である。試験法は以下によった。

(1) 重量平均分子量 (Mw)

Mwは、テトラヒドロフランを溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、標準ポリスチレン換算で求めた。

(2) 表面硬度

接着層の硬度は、厚さ2mmのシートを3枚重ねて厚さを6mmとし、デュロメーター硬さ (JIS K 6253) で測定した。

【0026】 (3) 熱伝導性

室温で、迅速熱伝導率計 (QTM-500、京都電子工業社製) により測定した。この値が0.3W/m・K以*

燃焼クラス分類

各資料の残炎燃焼時間

5枚の試料の合計燃焼時間

第2回接炎後の残炎時間と無炎燃焼時間の和

滴下物による綿への着火

クランプまでの残炎または無炎燃焼

VTM-0

VTM-1

≤30秒

≤10秒

≤250秒

≤50秒

≤60秒

≤30秒

なし

なし

なし

なし

【0028】 ポリマー製造例1

反応器に、2-エチルヘキシルアクリレート80部、n-ブチルアクリレート20部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部および酢酸エチル200部を入れて均一に溶解し、窒素置換後、80℃で6時間重合反応を行った。重合転化率は97%であった。得られた重合体を多量のメタノールに注いでポリマーを析出させ、濾過後、90℃にて24時間減圧乾燥して流動性のあるポリマーAを得た。ポリマーAのMwは150,000、Mw/Mnは4.3であった。

【0029】 ポリマー製造例2

ポリマー製造例1において、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.02部に減じ、重合温度および重合時間を75℃、24時間とした他はポリマー製造例1と同様に行い、重合転化率98%にて粘性のある固体状のポリマーBを得た。ポリマーBのMwは450,000、Mw/Mnは5.6であった。

* 上であると熱伝導性が良いと判断される。

(4) 電気絶縁性

エレクトロメーター (R8340、アドバンテスト社製) で、試料箱はTR42を用いて測定した。

(5) 接着力

アルミ板に接着した20mm×100mmのテープサンプルをのせ、PETフィルムの上からJIS Z 0237に記載された圧力装置で2kgの荷重のローラーを5回往復させて接着した試験片を用い、180°方向に剥離速度50mm/minで引き剥がして接着力を測定した。試験片は、測定前に恒温槽で常温と100℃の各々で各30分間置いてから測定した。

【0027】 (6) 難燃性

UL規格 [UL94「機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験方法」] に準じて試験した。「VTM-0」および「VTM-1」は下記の基準による。シート状の接着剤資料を円筒に入れ、3秒間の接炎を2回行い、下記評価を行った。同一試料種につき5枚ずつ試験した。

※ 【0030】 (実施例1～5、比較例1～4) 表1に示す成分と量の処方で塊状重合による2段階目の重合を、次ぎの手順で行ってシートを作製した。まず、容器にポリマーAまたはポリマーBに水酸化アルミニウム (比較例3では酸化アルミニウム) を添加して均一に混合し、これに2-エチルヘキシルアクリレート (2EHA)、n-ブチルアクリレート (nBA)、エチレングリコールジメタクリレート (EGDM) およびベンゾイルパーオキシド (BPO) を加え、十分に混合した (比較例1では全成分一括混合)。得られた流動性の混合物を、縦30mm、横30mm、深さ2mmの金型の底面にPETフィルムを敷いてから充填させ、その上をPETフィルムで覆って5MPaでプレスし、表面を平坦にしてから、150℃に加熱して2時間重合し、粘着性を帯びたシートを得た。シートの試験結果を表1に記す。

【0031】

【表1】

表 1

		実 施 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
施 方 (部)	ポリマーA	100	100	80	140	160	—	—	100	100
	ポリマーB	—	—	—	—	—	—	100	—	—
	2EHA	80	70	80	50	30	60	80	80	60
	nBA	45	6	16	5	5	45	45	45	45
	EGDM	5	2	2	2	3	5	5	5	5
	BPO	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水酸化アルミニウム	200	220	220	200	220	100	200	—	50
	酸化アルミニウム	—	—	—	—	—	—	—	200	—
トルエン不溶分の割合 (%)		52	43	55	29	19	88	52	52	53
トルエン可溶分のMw		150000	150000	150000	150000	150000	—	450000	150000	150000
7アルミニウム化合物の部数 *1		94.8	123.8	123.6	101.5	111.1	90.9	94.8	94.8	23.8
試 験	表面硬度	25	30	30	22	20	45	30	35	18
	熱伝導性 (W/mK)	0.8	0.8	0.6	0.5	0.6	0.5	0.7	0.5	0.1
	電気絶縁性($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$
	常温接着力 (g-f/2cm)	1050	880	880	880	810	230	470	870	880
	100℃接着力 (g-f/2cm)	720	660	640	510	560	130	230	510	620
	難燃性(VT)	1	1	1	1	0	0	1	燃焼	燃焼

注 *1: アクリレート系ポリマー100重量部に対する重量部

【0032】表1が示すように、本発明の感圧接着性組成物は熱伝導性があり、電気絶縁性、難燃性および接着力も十分で、また、適度の表面硬度を有して柔軟性があり、高温接着力（接着持続性）が大きかった（実施例1～5）。一方、アクリレート系ポリマーのトルエン不溶分が少なすぎる（無い）と、表面硬度が大きすぎて接着力および高温接着力が大きく低下した（比較例1）。アクリレート系ポリマーのMwが大きすぎる場合も、接着*

*力および高温接着力が低下した（比較例2）。また、水酸化アルミニウムの量を50部に減少させても、水酸化アルミニウムを酸化アルミニウムに代えても難燃性試験で燃焼を起こした（比較例4、3）。

【0033】

【発明の効果】本発明により、優れた電気絶縁性、難燃性および接着力を有し、柔軟性がある接着持続性の良い熱伝導性の感圧接着性組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 前田 耕一郎
東京都港区芝公園2丁目4番1号 ゼオン
化成株式会社内

※

※ Fターム(参考) 4J004 AA07 AA10 AB01 AB05 AB06
CA04 CA06 CA08 FA05
4J040 DF041 DF051 GA01 GA05
GA07 GA11 HA136 HD02
JB09 KA03 KA16 KA18 KA42
LA02 LA06 LA08 LA09 MA10
NA19 NA20 PA30 PA32